

(51)

Int. Cl.:

C 08 f, 15/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

1

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 39 b4, 15/02

23

(10)

Offenlegungsschrift 1914 756

(11)

Aktenzeichen: P 19 14 756.9

(21)

Anmeldetag: 22. März 1969

(22)

Offenlegungstag: 6. November 1969

(43)

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: 1. April 1968

(33)

Land: V. St. v. Amerika

(31)

Aktenzeichen: 717902

(54)

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Mischpolymerisaten sowie deren Verwendung in Destillatölen

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Esso Research and Engineering Company, Linden, N. J. (V. St. A.)

Vertreter: Freiherr von Uexküll, Dr. J.-D.; Graf zu Stolberg, Dr. U.;
Patentanwälte, 2000 Hamburg

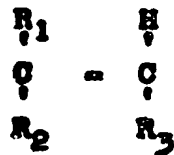
(72)

Als Erfinder benannt: Wisotsky, Max J., Highland Park;
Tunkel, Norman, Perth Amboy, N. J. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung eines Äthylennischpolymerisates, durch radikalische Katalyse zur Verringerung der Äthylenseitenketten, wobei das Nischpolymerisat ein durchschnittliches Molekulargewicht von 1 000 bis 2 900 hat und im wesentlichen aus etwa 3 bis 40 Moleteilen Äthylen und etwa 1 Moleteil eines anderen Monomeren besteht, das ein Ester oder Mischungen von 30 bis 99 Mol% eines Esters mit 60 bis 1 Mol% eines α -Monocolefins mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen sein kann, und wobei der Ester die allgemeine Formel



hat, in der R_1 Wasserstoff oder ein Methylrest, R_2 eine $-OCH_3$ oder $-COOR_4$ -Gruppe, R_3 ein Wasserstoffatom oder eine $-COOR_4$ -Gruppe und R_4 ein Wasserstoffatom oder ein Alkylrest mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen ist, dadurch gekennzeichnet, dass man die Monomeren in einem inerten Lösungsmittel bei Temperaturen von 70 bis 130°C unter Verwendung eines Katalysators mit einer Halbwertszeit bei 130°C von weniger als 1 Stunde radikalisch nischpolymerisiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Nischpolymerisat 3 bis 20 Moleteile Äthylen enthält und dass als zweites Monomeres ein Ester verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Ester einen Vinylalkohol-ester einer Monocarbonsäure mit 2 bis 17 Kohlenstoffatomen oder Vinylacetat verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lösungsmittel einen Kohlenwasserstoff mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, einen gesättigten aliphatischen Hydrocarbyl-ester mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, Dioxan, einen aliphatischen geradkettigen Kohlenwasserstoff oder Cyclohexan verwendet.
5. Verfahren zum Mischpolymerisieren von etwa 3 bis 20 Molteilen Äthylen je Molteil Vinylacetat zur Herstellung eines als Fließpunktserniedriger geeigneten Mischpolymerisates mit weniger als 6 mit Methyl endenden Seitenketten je 100 Methylenresten und einem Molekulargewicht von 1 000 bis 2 900, dadurch gekennzeichnet, dass man Äthylen und Vinylacetat in einem Lösungsmittel bei Temperaturen von etwa 70 bis 130°C unter Verwendung von Dilauroylperoxydkatalysatoren mischpolymerisiert.
6. Ein Mischpolymerisat mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1 000 bis 2 900 und bestehend aus 3 bis 20 Molteilen Äthylen je Molteil Vinylacetat, dadurch gekennzeichnet, dass etwa zwei mit Methyl endende Seitenketten je 100 Methylenresten ausser den Methylgruppen des Vinylacetats vorhanden sind, gemessen durch kernmagnetische Resonanz.

7. Destillat-Erdöl mit einem Siedebereich von 120 bis 400°C, welches etwa 0,001 bis 2 Gew. % eines nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 5 hergestellten Mischpolymerisates als Kristallmodifizierungsmittel enthält und ein Molekulargewicht von 1 000 bis 50 000 besitzt.
8. Destillatöl nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischpolymerisat 3 bis 20 Molteile Äthylen enthält und dass das andere Monomere ein Ester ist.

ueing

(Prior 1. April 1968
US-Nr. 717,902 - 6126)

Esso Research and
Engineering Company

Linden, N.J./V.St.A.

Hamburg, 20. März 1969

Verfahren zur Herstellung von
Mischpolymerisaten sowie deren
Verwendung in Destillatölen

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Mischpolymerisate mit Äthylenkettenmolekülen, ferner auf Destillatölmischungen, welche diese Mischpolymerisate enthalten und auf ein verbessertes Verfahren zur Herstellung dieser Mischpolymerisate, die als Fließpunktserniedriger und als Zusatz zur Verbesserung der Fließeigenschaften des Destillatöls verwendet werden können, wobei mit dem erfindungsgemässen Verfahren die verzweigten Äthylenketten verringert werden. Das erfindungsgemässe Verfahren beruht auf der radikalischen Polymerisation in einem Lösungsmittel bei Temperaturen unter 130°C. Die Mischpolymerisate enthalten etwa 3 bis 40 Molanteile Äthylenmonomere je Molanteil eines anderen ungesättigten Monomeren mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht im Bereich von etwa 1 000 bis 50 000 und vorzugsweise von 1 000 bis 2 900.

Die wirtschaftlich wichtigsten Fließpunktserniedriger und Zusätze zur Verbesserung der Fließeigenschaften für Destillatöl sind Mischpolymerisate des Äthylens mit Äthylenisch ungesättigten monomeren Estern, wie Mischpolymerisate des Äthylens mit Vinylalkohol estern, insbesondere mit Vinylacetat. Diese Mischpolymerisate werden durch radikalische Polymerisation bei verhältnis-

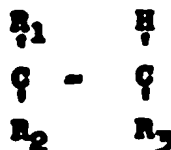
bislang hohen Temperaturen von mehr als 130°C hergestellt. Im allgemeinen steigt die Aktivität der Monomere mit der Reaktionstemperatur an, wodurch wiederum kürzere Reaktionszeiten und eine grössere Ausbeute an Polymerisat je eingesetztem Katalysator erhalten wird, so dass die Umsetzung wirtschaftlicher ist. Demzufolge hat man bislang Peroxykatalysatoren bei hohen Temperaturen verwendet.

Das erfindungsgemässe Verfahren unterscheidet sich grundsätzlich von dem bislang bekannten Verfahren darin, daß man bei Polymerisationstemperaturen unterhalb der optimalen Werte arbeitet, und dass man vorzugsweise radikalische Katalysatoren mit niedrigen Zersetzungstemperaturen einsetzt. Durch dieses Arbeiten bei niedrigen Temperaturen wird überraschenderweise die Verzweigung von Äthylketten erheblich verringert und es werden Mischpolymerisate erhalten, die als Fließpunktserniedriger und als Zusatz zur Verbesserung der Fließeigenschaften erheblich besser als die bei hohen Temperaturen hergestellten Mischpolymerisate sind.

Obgleich der Grund für diese überraschende Verbesserung nicht bekannt ist, zeigen kernmagnetische Resonanzuntersuchungen, daß bei einer niedrigen Polymerisationstemperatur die Anzahl der Äthylseitenketten, die sich an dem Hauptkettenmolekül bilden, erheblich verringern, so dass beispielsweise je 100 Methylenreste nur 6 oder noch weniger Methylseitenketten entstehen. Ferner ist auch nicht ganz geklärt, warum diese Polymerisate mit geringerer Anzahl an verzweigten Ketten sehr viel bessere Fließpunktserniedriger und bessere Zusätze zur Verbesserung der Fließeigenschaften ergeben.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate bestehen aus etwa 3 bis 14, vorzugsweise 3 bis 20 Molekülen Äthylen je Molekül Ethylenisch ungesättigten Monomeren, wobei das Monomere ein einfaches Monomeres oder eine Mischung aus derartigen Monomeren in beliebigem Verhältnis sein kann; die Polymerisate sind löslich und haben ein nach dem osmotrischen Dampfphasenverfahren gemessenes durchschnittliches Molekulargewicht im Bereich von 1 000 bis 50 000 und vorzugsweise von 1 000 bis 2 900 und zweckmäßig in einem Bereich von 1 500 bis 2 500.

Die ungesättigten Monomeren, die mit Äthylen mischpolymerisiert werden können, sind ungesättigte Mono- und Diester der allgemeinen Formel



in welcher R_1 ein Wasserstoff oder ein Methylrest, R_2 eine $-OOCR_4$ oder $-COOR_4$ -Gruppe bedeuten, in der R_4 ein Wasserstoffatom oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 16 und vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, und wobei R_3 Wasserstoff oder $-COOR_4$ bedeuten. Wenn R_1 und R_3 Wasserstoff und R_2 einen $-OOCR_4$ -Rest bedeuten, so sind die Monomeren unter anderem Vinylalkoholester von Monocarbonsäuren mit 2 bis 17 und vorzugsweise 2 bis 5 Kohlenstoffatomen. Beispiele derartiger Ester sind Vinylacetat, Vinylisobutyrat, Vinylaurat, Vinylmyristat oder Vinylpalmitat. Wenn R_2 die Bedeutung $-COOR_4$ hat, sind derartige Ester unter anderem Methylacrylat, Methylmethacrylat, Laurylacrylat, Palmitylalkoholester der α -Methylacrylsäure, C_{13} -Oxalkoholester

der Methacrylsäure und dergleichen. Beispiele für Monomere, bei denen R_1 Wasserstoff und R_2 und R_3 die $-\text{COOR}_4$ -Reste sind, sind unter anderem Mono- und Diester von ungesättigten Dicarbonsäuren wie Mono- C_{13} -oxofumarat, Di- C_{13} -oxofumarat, Diisopropylmaleat, Di-laurylfumarat oder Äthylmethyلفumarat.

Wie bereits erwähnt, können 3 bis 40 Mol Äthylen je Mol des anderen Monomeren verwendet werden, wobei dieses andere Monomere vorzugsweise einer der oben erwähnten Ester oder eine Mischung von etwa 30 bis 99 Mol % Ester und 70 bis 1 Mol % eines verzweigten oder geradkettigen α -Monoolefins mit 3 bis 16 und vorzugsweise 4 bis 14 Kohlenstoffatomen ist; derartige Olefine sind unter anderem Propylen, n-Octen-1 oder n-Decen-1. Im allgemeinen wird die Polymerisation so durchgeführt, dass Lösungsmittel und ein Teil des ungesättigten Ester, beispielsweise 0 bis 50 und vorzugsweise 10 bis 30 Gew. % des gesamten, beim Ansatz verwendeten ungesättigten Esters in einen Rührautoklaven aus rostfreiem Stahl gegeben werden. Die Temperatur des Druckgefäßes wird dann auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht und der gewünschte Druck wird mit Äthylen eingestellt. Dann werden der Katalysator, der vorzugsweise in einem Lösungsmittel gelöst ist und dadurch pumpbar wird, sowie weitere Mengen des ungesättigten Esters kontinuierlich oder zumindest während der Umsetzung periodisch in das Gefäß gegeben. Bei kontinuierlicher Zugabe erhält man ein homogeneres Mischpolymerisat, als wenn man den gesamten ungesättigten Ester bei Beginn der Umsetzung zusetzt. Während der Umsetzung wird Äthylen verbraucht, so dass weiteres Äthylen über ein Druckregulierungsventil zugeführt und der gewünschte Reaktionsdruck jederzeit nahezu konstant gehalten wird. Nach beendeter Umsetzung wird die flüssige

Phase des Reaktionsgemisches destilliert, um Lösungsmittel und andere flüchtige Bestandteile des Reaktionsgemisches zu entfernen, wobei das Polymerisat zurückbleibt.

Gewöhnlich werden auf 100 Gewichtsteile erzeugtes Mischpolymerisat etwa 100 bis 600 Gewichtsteile Lösungsmittel und etwa 0,1 bis 30 und vorzugsweise 1 bis 20 Gewichtsteile Katalysator eingesetzt.

Als Lösungsmittel kann ein beliebiges, nicht reagierendes organisches Lösungsmittel verwendet werden, welches eine Umsetzung in flüssiger Phase ermöglicht, den Katalysator nicht vergiftet und die Reaktion nicht stört. Beispielsweise können als Lösungsmittel Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen verwendet werden, und zwar sowohl aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol und Toluol, aber auch aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie n-Heptan, n-Hexan, n-Octan oder Isooctan; ferner können cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Cyclopentan, verwendet werden. Man kann auch polare Lösungsmittel, wie Hydrocarbylester mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Äthylacetat, Methylbutyrat und dergleichen, oder andere polare Lösungsmittel, wie Aceton oder Dioxan verwenden. Die obigen Lösungsmittel können allein oder in Mischung verwendet werden, wobei man im allgemeinen weniger aromatische Lösungsmittel einsetzt, da diese niedrigere Ausbeuten an Polymeren je eingesetztem Katalysator ergeben; die anderen oben erwähnten Lösungsmittel und insbesondere Cyclohexan werden bei radikalischen Katalysatoren bevorzugt.

Die Reaktionstemperatur liegt in einem Bereich von 70 bis 130 und vorzugsweise von 80 bis 125°C.

Als Katalysatoren werden solche Produkte verwendet, die sich bei den oben erwähnten Reaktionstemperaturen sehr schnell zersetzen und die beispielsweise eine Halbwertszeit von 1 Stunde oder weniger bei 130°C besitzen. Im allgemeinen gilt dieses für Acylperoxyde von verzweigten oder unverzweigten Carbonsäuren mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Diacetylperoxyd mit einer Halbwertszeit von 1,1 Stunden bei 85°C, Dipropionylperoxyd mit einer Halbwertszeit von 0,7 Stunden bei 85°C, Dipelargonylperoxyd mit einer Halbwertszeit von 0,25 Stunden bei 80°C und Dilauroylperoxyd mit einer Halbwertszeit von 0,1 Stunden bei 100°C. Die niederen Peroxyde wie Diacetyl- und Dipropionylperoxyd werden weniger bevorzugt, da sie stoßempfindlich sind, so dass demzufolge höhere Peroxyde wie Dilauroylperoxyd bevorzugt werden. Katalysatoren mit einer kurzen Halbwertszeit sind ferner verschiedene Azo-Katalysatoren wie Azodiisobutyronitril mit einer Halbwertszeit von 0,12 Stunden bei 100°C, Azobis-2-methyl-heptonitril und Azobis-2-methyl-valeronitril. Demgegenüber hat das bislang bei ähnlichen Umsetzungen verwendete Di-tert.-butylperoxyd eine Halbwertszeit von 180 Stunden bei 100°C und von 7 Stunden bei 130°C, so dass es im vorliegenden Fall erfindungsgemäss nicht erfasst wird.

Die bei dem erfindungsgemässen Verfahren verwendeten Drücke liegen in einem Bereich von 35 bis 2 100 atü, jedoch reichen im allgemeinen niedere Drücke von 50 bis 210 atü bei Verwendung von Vinylestern wie Vinylacetat aus. Bei weniger reaktionsfreudigen Estern, wie Methylmethacrylat kann bei etwas höheren Drücken, zum Beispiel zwischen 200 und 700 atü gearbeitet werden, da hier optimalere Ergebnisse erreicht werden. Im allgemeinen soll der Druck ausreichen, die flüssige Phase unter den

betreffenden Reaktionsbedingungen flüssig und die gewünschte Äthylenkonzentration im Lösungsmittel gelöst zu halten.

Die Reaktionszeit hängt von der Reaktionstemperatur, der Wahl des Katalysators und dem verwendeten Druck ab. Im allgemeinen ist die Umsetzung nach 0,5 bis 10 und gewöhnlich nach 2 bis 5 Stunden beendet.

Die erfindungsgemässen Polymerisate werden meist in Mengen von 0,001 bis 2 Gew.-% und im allgemeinen in Mengen von 0,005 bis etwa 0,5 Gew.-% den Destillatölen zugesetzt. Die zur Verringerung des Fließpunkts mit dem erfindungsgemässen Polymerisat behandelten Destillatöle sind unter anderem gekrackte und natürliche Destillatöle mit einem Siedebereich von 120 bis 400°C, wie Heizöl und Dieselöl und ferner Schmieröl. Ferner können die erfindungsgemässen Polymerisate auch zur Entparaffinierung leichter Destillat-schmieröle eingesetzt werden.

Die erfindungsgemässen Polymerisate können alleine als einziges Zusatzmittel oder in Kombination mit anderen Zusätzen, wie beispielsweise mit anderen Fließpunktserniedrigern oder Entparaffinierungszusätzen, Korrosionsinhibitoren, Antioxydantien und Mitteln zur Verhinderung der Schlammbildung verwendet werden.

Beispiel 1

Ein Drei-Liter-Rührautoklav wurde mit 1 000 ml Benzol als Lösungsmittel und 50 ml Vinylacetat beschickt, danach mit Stickstoff und anschließend mit Äthylen gespült. Der Autoklav wurde bei der unter Druck erfolgenden Zufuhr von Äthylen auf 105°C erhitzt, bis sich ein Druck von 63,3 atm

einstellte. Unter Beibehaltung dieser Temperatur und dieses Druckes wurden je Stunde 120 ml Vinylacetat und 100 ml einer Lösung aus 23 Gew.-% Dilauroylperoxyd, gelöst in 77 Gew.-% Benzol, kontinuierlich und gleichmässig in den Autoklaven gepumpt. Es wurden im Verlaufe von 2 Stunden und 25 Minuten insgesamt 290 ml Vinylacetat eingespritzt, während 250 ml der Peroxydlösung beziehungsweise 59,3 g Peroxyd im Verlaufe von 2 Stunden und 35 Minuten seit Beginn der Injektion zugegeben wurden. Nachdem das gesamte Peroxyd eingespritzt war, wurde der Ansatz weitere 10 Minuten bei 105°C belassen, anschliessend wurde die Temperatur auf 60°C abgesenkt, das Reaktionsgefäss entlüftet und der Inhalt aus dem Rührautoklaven ausgetragen. Der leere Reaktor wurde mit 1 Liter warmem Benzol von etwa 50°C gespült und diese Spülflüssigkeit wurde dem Produkt zugesetzt. Das Lösungsmittel und nicht umgesetzte Monomeren wurden über Nacht auf einem Dampfbad durch Durchblasen von Stickstoff abdestilliert; das derart erhaltene Endprodukt bestand aus 415 g eines Mischpolymerisates aus Äthylen und Vinylacetat.

Beispiel 2

Es wurde analog Beispiel 1 gearbeitet, wobei jedoch mit verschiedenen Zufuhrgeschwindigkeiten und Injektionszeiten gearbeitet wurde, die in der folgenden Tabelle 1 angegeben sind.

Beispiel 3

Es wurde nach dem allgemeinen Verfahren gemäss Beispiel 1 ein anderes Mischpolymerisat hergestellt; die Reaktions-temperatur betrug jedoch 82°C und der Druck 52,7 atü. Der Dilauroylperoxydkatalysator wurde in Benzol vorgelöst und

ergab eine pumpfähige Lösung, die aus 12 Gew.% Dilauroylperoxyd in 88 Gew.% Benzol bestand. Ferner wurden die Zufuhrgeschwindigkeiten und Mengenanteile geändert.

Beispiel 4

Es wurden 5 Ansätze eines Polymerisates jeweils auf gleiche Weise hergestellt, wobei die Produkte zu einem einheitlichen Gemisch vereint wurden. Diese einzelnen Ansätze wurden nach dem Verfahren gemäss Beispiel 3 hergestellt, wobei jedoch verschiedene Reaktionstemperaturen und Reaktionsdrucke verwendet wurden.

Zum Vergleich wurde ein Polymeres A nach dem Verfahren gemäss Beispiel 1 hergestellt, wobei jetzt mit einem Di-t.butylperoxyd, einer Reaktionstemperatur von 66°C und einem Druck von 66,8 atü gearbeitet wurde.

Die Herstellungsbedingungen und die Eigenschaften der erhaltenen Äthylen/Vinylacetat-Mischpolymerisate sind in der folgenden Tabelle I zusammengefaßt.

Tabelle I

Beispiele

| | I | II | III | IV | Vergleichs- produkt Polymeres A |
|----------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|---------------------------------------|
| Peroxykatalysator | Lauroyl | Lauroyl | Lauroyl | Lauroyl | t-Butyl |
| Reaktionstemperatur in °C | 105 | 105 | 82 | 95 | 150 |
| Reaktionsdruck in atü | 53,3 | 63,3 | 52,7 | 56,2 | 66,8 |
| <u>Ausgangsmenge</u> | | | | | |
| an Benzol in ml | 1 000 | 1 000 | 850 | 850 | 1 150 |
| an Vinylacetat in ml | 50 | 50 | 40 | 40 | 40 |
| Zugeworfenes Material | | | | | |
| Vinylacetat in ml/h | 120 | 100 | 100 | 100 | 90 |
| Injektionszeit für Vinylacetat | 145 | 150 | 150 | 150 | 135 |
| in Minuten | | | | | |
| ml Katalysator je Stunde | | | | | |
| (% in Benzol) | 100 (23%) | 100 (23%) | 160 (12%) | 160 (12%) | 30 (23%) |
| Injektionszeit des Katalysators | 155 | 165 | 165 | 165 | 150 |
| in Minuten | 10 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| Ruhezeit in Minuten | 165 | 180 | 180 | 180 | 165 |
| Gesamtreaktion in Minuten | | | | | |
| Eigenschaften | | | | | |
| Ernte in g | 415 | 415 | 322 | 370 | 550 |
| Ernte in % bezogen auf Ver- | | | | | |
| gleichprodukt A | | | | | |
| % Vinylacetat d. Verseifungszahl | 75 | 75 | 59 | 67 | 100 |
| Molverhältnis Äthylen/Vinylace- | 37,5 | 33,2 | 42,4 | 35,3 | 32 |
| tat | | | | | |
| Molverhältnis Äthylen/Vinylace- | 5,1 | 6,17 | 4,17 | 5,62 | 6,52 |
| at | -- | -- | 1 740 | 1 720 | 2 000 |
| Molgewicht | | | | | |
| kinematische Viskosität in cS | | | | | |
| bei 39°C in 47-figen Petroleum | 265 | 250 | -- | 127 | 150 |

Die Polymerisate gemäss Tabelle I wurden auf ihre Wirksamkeit als Fließpunktniedriger untersucht, wobei 0,25 Gew.-% des betreffenden Polymerisates in drei verschiedenen Destillatheisölen, nämlich in den Brennölen A, B und C untersucht wurde. Diese Heisöle stammten von einem Mittelost-Rohöl mit einem "straight run" Destillat in einem Siedebereich von 162 bis 371°C, beziehungsweise von einem libyschen Rohöl und drittens aus einer zu gleichen Teilen aus libyschem Rohöl und Mittelost-Rohöl bestehenden Gemisch. Die Polymerisate wurden ferner bezüglich ihres Vermögens, die Fließeigenschaften zu verbessern, bei Temperaturen unter dem Trübungspunkt nach einem Verfahren untersucht, welches als "Cold Filter Plugging Point Test" in einzelnen in "Journal of the Institute of Petroleum", Band 52 Nr. 310, Juni 1966, Seiten 173 bis 185 beschrieben ist; bei dieser Prüfung werden 45 ml einer Probe des zu untersuchenden Öls in einem Bad auf -34,4°C abgekühlt, wobei etwa 2°C oberhalb des Trübungspunktes die Temperaturerniedrigung um etwa 0,5°C erfolgt; das Öl wird mit einer Vorrichtung untersucht, die aus einer Pipette besteht, deren unteres Ende an einem umgekehrten Trichter befestigt ist. Quer über dem Trichter befindet sich ein Sieb von etwa 3 cm² (0,45 Quadratzoll) mit einer Maschenweite entsprechend einer Maschenzahl von 350. An das obere Ende der Pipette wird ein Vakuum von etwa 180 mm Wasser angelegt und das Sieb in die Ölprobe eingetaucht. Durch das Vakuum wird das Öl durch das Sieb nach oben in die Pipette gesaugt und zwar bis zu einer Markierung, welche einer Menge von 20 ml Öl entspricht. Diese Untersuchung wird so lange bei einer jeweils um 0,5°C fallenden Temperatur durchgeführt, bis das Vakuum nicht mehr in der Lage ist, die Pipette bis zu der Markierung aufzufüllen, da die Wachskristalle das Sieb verstopfen. Die Ergebnisse dieses Tests

werden als "Arbeitsgrenze" oder als "Kaltfilter-Verstopfungspunkt" bezeichnet, was der Temperatur entspricht, bei der das Öl nicht mehr fließt.

Die Ergebnisse der obigen Untersuchungen sind in der Tabelle II aufgeführt.

Tabelle II

ASTM D-97 Fließpunkt in °C bei einem Öl mit
0,025 Gew.-% Copolymerisat

| | Öl ohne Zusatz | Beispiel 1 | Beispiel 2 | Beispiel 3 | Beispiel 4 | A |
|------|----------------|------------|------------|------------|------------|-------|
| Öl A | -6,7 | -15 | -17,8 | -15 | -17,8 | -15 |
| Öl B | -15 | -23,3 | -25,8 | -28,9 | -20 | -28,9 |
| Öl C | -17,8 | -25,8 | -23,3 | -23,3 | -25,8 | -25,8 |

90
90
98 45/1570

Arbeitsgrenze, Kaltfilter-Verstopfungspunkt in
°F unter Verwendung von 0,25 Gew.-% Copolymerisat

| | Öl ohne Zusatz | Beispiel 1 | Beispiel 2 | Beispiel 3 | Beispiel 4 | A |
|------|----------------|------------|------------|------------|------------|----|
| Öl A | 24 | 12 | 10 | 10 | 10 | 22 |
| Öl B | 16 | 6 | 8 | 2 | 8 | 12 |
| Öl C | 14 | 6 | 0 | 4 | 4 | 10 |

Tabelle II zeigt eine deutliche Verbesserung der Fließfähigkeit bei niedriger Temperatur, gekennzeichnet durch den Kaltfilter-Verstopfungspunkt. In jedem Fall können die Öle mit den erfindungsgemässen Mischpolymerisaten durch ein feines Sieb bei erheblich niedrigerer Temperatur durchtreten als bei Verwendung eines Polymerisates A. Dieses zeigt, dass sich kleinere Paraffinteilchen bilden, wenn das Öl mit den erfindungsgemässen Zusätzen behandelt wird. Die Produkte der Beispiele 1 bis 4 geben bessere Fließeigenschaften bei niedrigeren Temperaturen als das handelsübliche Polymerisat A; sie sind auch in vielen Fällen viel wirksamer bei der Fließpunktserniedrigung.

Magnetische Resonanzuntersuchungen zeigten, dass das Polymerisat A etwa 12 Methylreste je 100 Methylengruppen enthält, während das Mischpolymerisat gemäss Beispiel 1 bis 4 etwa nur 3,5 Methylreste je 100 Methylengruppen besitzt. Vernachlässigt man die Methyl-Endgruppen an den Endstellen des Polymeren, so hat das Mischpolymerisat gemäss Erfindung etwa 2 mit Methylresten endende Seitenketten, während das Polymerisat A etwa 10 bis 11 mit Methyl endende Seitenketten besitzt. Diese Verzweigung erfasst nicht die Methylgruppen des Vinylacetatester des Moleküls, sondern nur die Verzweigungen des Polyäthylenkettenmoleküls.

Beispiele 5 bis 9

Es wurden mehrere Äthylen/Vinylacetat-Mischpolymerisate analog Beispiel 1, jedoch unter verschiedenen Reaktionsbedingungen und mit verschiedenen Katalysatoren hergestellt. Die erhaltenen Mischpolymerisate wurden dann in den folgenden Destillatölen untersucht.

- Öl 1: Ein Mineralölschmieröl mit einer Viskosität von 75 SUS bei 38°C und einem Fließpunkt von -12,2°C.
- Öl 2: Ein Dieselöl A, ein Mitteldestillat mit einem Siedebereich von 162 bis 371°C, das von einem Mittelost-Rohöl erhalten wurde.
- Öl 3: Ein Mitteldestillat-Heizöl mit einem Siedebereich von 184 bis 340°C und einem Fließpunkt von -6,7°C, das aus einer Mischung dieser Rohöle erhalten wurde.

Diese Ölmischungen mit einem Gehalt an Polymerisat wurden auf die Fließpunktserniedrigung nach ASTM, auf den Kaltfilter-Verstopfungspunkt und auf ihre Fließfähigkeit untersucht. Der Fließfähigkeitstest besteht darin, dass man 40 ml Öl in eine Vorrichtung in Form eines Stunden-glasses einbringt, wobei die oberen und unteren Bereiche durch eine Öffnung mit einem Durchmesser von etwa 2,25 mm verbunden sind. Der untere Bereich wird mit einer dünnen Aluminiumscheibe abgedeckt. Das Öl in dem Versuchsgesäß wird 2 Stunden in einem Kühlschrank aufbewahrt, dann umgedreht und 1 Minute zum Absetzen stehengelassen. Anschließend wird die Aluminiumscheibe durchbohrt, so dass das Öl von dem oberen Bereich durch die kleine Öffnung in den unteren Bereich fließen kann. Ein Durchgang ist beendet, wenn 80% oder noch mehr Öl innerhalb von 3 Minuten oder weniger von der oberen Kammer in die untere Kammer fließt. Dieser Versuch wird so lange durchgeführt, bis diese Zeit nicht mehr erreicht wird. Die unterste Temperatur, bei der dieser Versuch noch innerhalb der angegebenen Zeit durchgeführt werden kann, stellt die Arbeitsgrenze dar.

In der folgenden Tabelle III sind die Arbeitsbedingungen angegeben, bei denen die verschiedenen Mischpolymerisate hergestellt worden sind. In der Tabelle IV ist die Wirksamkeit der Mischpolymerisate in den oben erwähnten Versuchsblöcken 1 bis 3 angegeben.

Tabelle III

| Beispiele | Reaktionsbedingungen | | | Eigenschaften des Polymerisates | |
|-------------------------|----------------------|------------------|--------------|---------------------------------|------------|
| | Katalysator | Temperatur in °C | Druck in atü | Gew. % Vinylacetat | Molgewicht |
| 5 | Lauroylperoxyde | 110 | 77,3 | 31,8 | 2 060 |
| 6 | t-Butylperbenzoate | 110 | 66,8 | 42,9 | 2 865 |
| 7 | Azodiisobutyronitril | 110 | 66,8 | 35,5 | 2 457 |
| 8 | Benzoylperoxyde | 105 | 77,3 | 38,8 | 2 305 |
| Vergleichspolymerisat A | t.-Butylperoxyde | 150 | 66,8 | 32 | 2 000 |

Tabelle IV

Verhalten von Mischpolymerisaten gemäß Tabelle III

21

| Beispiel | Öl 1 - Schmieröl | | Öl 2 - Mineralöl | | Öl 3 - Heizöl | |
|-----------------------------------|------------------|--|------------------|---------------------------------------|---------------|-------------------------|
| | Fließpunkt | | Fließpunkt | Kaltfilter- verstopfungs- punkt | Fließpunkt | Fluidität |
| Grundöl | 10 (0%) | | 20 (0%) | 22 (0%) | 20 (0%) | negativ 10 (0%) |
| 5 | -20 (0.1%) | | 10 (0.05%) | -2 (0.05%) | -- | -- |
| 6 | -10 (0.05%) | | 0 (0.05%) | 10 (0.05%) | -45 (0.02%) | -- |
| 7 | -15 (0.1%) | | -5 (0.05%) | 6 (0.05%) | -50 (0.02%) | Durchgang 10 (0.02%) |
| 8 | -15 (0.1%) | | -10 (0.05%) | 6 (0.05%) | -40 (0.02%) | Durchgang 10 (0.02%) |
| Vergleichs- polymeri- sat A | -10 (0.1%) | | 0 (0.05%) | 20 (0.05%) | -40 (0.02%) | negativ 10 (0.02%) |

- 17 -

1914756

Die Zahlen in der Tabelle sind so angeordnet, dass die erste Zahl entweder den Fließpunkt oder den Kaltfilter-Verstopfungspunkt oder die Arbeitagrenze in °P zeigt, während die folgende Zahl in Klammern die Konzentration in Gew.-% des Zusatzes in Öl wiedergibt.

Es wurden verschiedene Äthylvinylacetat-Mischpolymerisate analog Beispiel 1 hergestellt, wobei jedoch verschiedene Lösungsmittel benutzt wurden. Es wurde festgestellt, dass Cyclohexan als Lösungsmittel eine um das Doppelte größere Ausbeute an Mischpolymerisat als Benzol ergibt. n-Heptan, n-Hexan, Äthylacetat und Dioxan ergaben ebenfalls höhere Ausbeuten an Mischpolymerisat als Benzol, wenn man entsprechende Mengen Dilauroylperoxyd als Katalysator verwendet. Die Fließpunktsuntersuchungen und die Prüfungen auf den Kaltfilter-Verstopfungspunkt zeigten, dass die Mischpolymerisate unabhängig von dem Lösungsmittel gleich wirksam waren. Da man mit Cyclohexan die besten Ausbeuten erhält, wird dieses als bevorzugtes Lösungsmittel verwendet.